

2010-05-28

## Nano/Micro-Structured Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

Yu-guo GUO

Zhong-li WANG

Xing-long WU

Wei-ming ZHANG

Li-jun WAN

---

### Recommended Citation

Yu-guo GUO, Zhong-li WANG, Xing-long WU, Wei-ming ZHANG, Li-jun WAN. Nano/Micro-Structured Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(2): Article 5.

DOI: 10.61558/2993-074X.3333

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss2/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 锂离子电池纳微结构电极材料系列研究

郭玉国\*, 王忠丽, 吴兴隆, 张伟明, 万立骏\*

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** 纳米储锂电极材料由于奇特的纳米效应与动力学优势, 为锂离子电池的发展提供了新的机遇. 本文介绍了锂离子电池电极材料的尺寸效应、形貌效应以及电极材料碳包覆的作用; 并以作者的近期研究为主, 着重讨论了“动力学稳定”的纳微结构电极材料和具有“三维混合导电网络”结构的高倍率电极材料.

**关键词:** 锂离子电池; 尺寸效应; 形貌效应; 碳包覆; 纳微结构

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

## 1 引言

“锂离子电池”的核心思想是 M. Armand<sup>[1]</sup>于 1980 年提出的, 后来由日本科学家将其正式定名为锂离子电池并由 SONY 公司于 1990 年率先商品化. 在短短的 30 年内, 锂离子电池取得长足的发展, 至今已成为能量密度最高的绿色二次电池, 并广泛应用于消费电子等领域. 它最初主要以小型高能量密度二次电池问世, 经过近年来研究技术以及应用领域的拓展(如电动汽车等), 锂离子电池开始朝着多元化方向推进. 其应用主要有如下 5 个方向: 高能量密度电池、高功率动力电池、长寿命储能电池、双高(高能量密度和高功率密度)电池和微型锂离子电池.

纳米材料由于较小的尺寸, 较大的比表面积, 特殊的物理化学性能, 用之于储锂方面显示了较大的优势, 成为各国研究开发的热点, 但又存在着稳定性差的缺陷. 因此如何构筑“动力学稳定”的纳微结构电极材料是当前纳米储锂电极材料研究的核心问题<sup>[2]</sup>. 下面即以作者近期的研究工作为主, 分别就纳微结构电极材料的尺寸效应、形貌效应、碳包覆的作用以及“三维混合导电网络”结构高倍率电极材料等几个方面作简要介绍.

## 2 纳微结构电极材料

### 2.1 电极材料的尺寸效应

大量研究表明, 当电极材料的尺寸降到纳米以下时, 由于动力学因素使不能储锂的材料也显示了较高的电化学活性. 其根本原因在于, Li 在固体电极材料中的扩散时间( $\tau$ )与扩散长度( $L$ )的平方成正比, 即:  $\tau = L^2/2D$  ( $D$  为 Li 的化学扩散系数). 因此当材料尺寸变小时, 由于扩散路径之缩短, 大大减少了 Li 的扩散时间(也就是存储时间), 从而可使电极材料动力学性能得以提高. 这一发现使得许多没有储锂活性的传统材料又重新纳入人们的关注范围. 例如, Li 在金红石  $\text{TiO}_2$  中  $ab$  面上的扩散系数极低 ( $D_{ab} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 故一般认为, 金红石  $\text{TiO}_2$  对储锂没有活性. 但 Hu 等<sup>[3]</sup>的研究表明, 本来没有活性的微米金红石  $\text{TiO}_2$  当尺寸缩小至几纳米级时, 则表现出很高的储锂活性. 同样, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  也存在尺寸效应. 作者利用  $\text{TiO}_2$ - $\text{CdSO}_4$  复合亚微米球为中间体, 成功制备出介孔  $\text{TiO}_2$  亚微米球并发现相对于无孔的亚微米球, 该介孔  $\text{TiO}_2$  明显提高了它的储锂容量和循环性能<sup>[4]</sup>.

正极材料  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能发挥也受到尺寸效应的影响. Xia 等发现<sup>[5]</sup>, 在相同的电化学测试条件下, 粒径为 2~3  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiFePO}_4$  放电比容量在 80  $\text{mAh/g}$  左右, 而当粒径降低到 500  $\text{nm}$  以下时, 比容量可以达到 140  $\text{mAh/g}$  左右. 利用水热法

收稿日期: 2009-10-27, 修订日期: 2010-01-02 \* 通讯作者, Tel: (86-10) 62557908, E-mail: ygguo@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn

国家自然科学基金(No. 50730005, 20821003)和国家重大基础研究计划(No. 2006CB806100, 2009CB930400)资助

并添加表面活性剂 PVP, 可以合成由纳米片构成的  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的哑铃型  $\text{LiFePO}_4$  纳微结构, 因它包含较小的一次粒子, 使其充放电比容量大大提高<sup>[6]</sup>.

小尺寸对体积变化较大的合金材料循环性能十分有利, 因此储锂合金常被制成各种尺寸很小的纳米材料<sup>[7-10]</sup>. Yang 等<sup>[7-8]</sup>由电沉积的方法制备了超细 Sn 及 SnSb、SnAg 金属间化合物, 结果发现其循环性能得到明显改善. 即如当 Sn0.88Sb 合金的尺寸为 300 nm 时, 循环 200 次仍可保持 95% 的容量. Li 等<sup>[9]</sup>发现, 将纳米尺寸的硅粉 (80 nm) 与碳黑混合后, 材料的循环性能得到显著改善, 可逆容量达到 1700 mAh/g. 该材料目前已经成为锂离子电池负极的研究热点, 有望成为下一代高容量负极材料之一.

纳米尺寸效应也引发了新的储锂机制. Tarascon<sup>[11]</sup>小组系统研究了过渡金属氧化物 ( $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  等) 的电化学性能, 发现这类材料的可逆容量可达到 400 ~ 1000 mAh/g. 透射电镜和吸收谱等研究指出, 其可逆储锂机制为“相转换反应”, 即锂插入到过渡金属氧化物后形成了纳米级 ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) 的过渡金属 M 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的复合物. 小的尺寸是  $\text{Li}_2\text{O}$  在室温下显现电化学活性的主要原因. 后来发现, 这一反应体系同样适用于过渡金属氟化物、硫化物以及氮化物<sup>[12-13]</sup>. 利用这一机理, 作者建立了普适的“自上而下”的电化学锂化法用于制备纳米多孔过渡金属氧化物和纳米多孔金属<sup>[14]</sup>.

对于过渡金属氧化物储锂体系, Maier 等<sup>[15]</sup>认为在嵌锂末期形成的过渡金属 M 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的界面两侧会分别吸附带负电荷的电子和带正电荷的锂离子. 这种储锂方式称之为“界面储锂”. 在对应的充放电曲线上这一储锂机制通常表现为类似电容器的斜线形充放电曲线. 此外, 在纳米体系中还发现存在“纳米孔储锂”机制. Li 等<sup>[16-17]</sup>利用水热法从蔗糖溶液中制备出纳米孔硬碳球负极材料, 经 HRTEM 观察, 纳米孔可以储存大量的锂. 进一步研究发现孔尺寸的大小对该材料的热力学性能和动力学性能有显著的影响. 较小的孔可引起储锂电压升高并增加储锂量, 而较大的孔会使材料有较好的高倍率性能.

## 2.2 纳米电极材料的形貌效应

纳米电极材料的形貌也会影响其储锂性能. 本研究室采用化学气相沉积技术合成了形貌规

则、尺寸均匀的碳纳米弹簧<sup>[18]</sup>. 电化学测试表明, 在 50 mAh/g 的电流密度下, 该碳纳米弹簧的比容量在 450 mAh/g 左右, 循环 100 次容量几乎无衰减; 在 3 A/g 的电流密度下比容量为 160 mAh/g, 循环 200 次容量也几乎没有衰减. 其电化学性能较之石墨电极和多壁碳纳米管都有较大改善. 主要原因可归因于其新奇的纳米弹簧形貌: 首先, 弹簧的直径只有 100 nm, 很大程度缩短了锂离子的扩散距离, 从而提高其电化学动力学过程. 再次, 在充放电过程中锂离子的脱出与嵌入会引起碳的体积变化, 由此而产生的应力很容易被这种在 Z 方向上可自由伸缩的弹簧结构所化解, 从而有利于保持电极结构的稳定性, 乃至提高材料的循环性能. 总之开发具有自适应特征的纳微结构电极材料将有助于长寿命锂离子电池的研制.

鉴于空洞结构有助于缓解电极材料在嵌锂/脱锂过程的内应力, 所以中空结构和纳米结构常被联合起来用于改善电极材料的电化学储锂性能. 这方面的成功例子很多. 如: Xia 等<sup>[19]</sup>对不同形貌的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  纳米材料 (纳米棒、纳米刺自组装成的微米球、空心纳米球) 的电化学测试表明纳米棒具有最高的放电比容量, 而空心纳米球具有最好的循环稳定性; Yao 等<sup>[20]</sup>研究了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中空八面体笼状纳米结构材料, 结果表明, 得益于中空笼状形貌和纳米尺寸, 这种材料作为锂离子电池负极材料时表现出很高的电化学活性和良好的循环性能. 在 178 mA/g 的电流密度下, 首次放电比容量可达到 1500 mAh/g, 循环 50 次后仍有 800 mAh/g 左右的放电比容量; Chen 等<sup>[21]</sup>指出相对于微米级的棒状和球形  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , 纳米管状  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  负极材料具有更高的储锂比容量. 需要指出的是, 由于纳米材料具有较高的表面能、界面能和缺陷形成能, 在储锂过程中, 表面容易发生副反应, 从而导致电极材料的循环性能和充放电效率大大降低. 作者比较研究了 3 种不同形貌和尺寸的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米结构 (纳米球、纳米菱面体和纳米聚集体) 材料<sup>[22]</sup>, 从样品的形貌与电化学性能之间的关联看, 较之菱形颗粒, 球形颗粒表面更有利于形成均匀一致的 SEI 膜, 从而其电化学性能的发挥也就更好一些, 即储锂容量和循环性能都优于菱形颗粒. 另一方面, 虽然颗粒尺寸降低可以使材料的电化学活性提高, 但由于表面稳定性等因素的影响, 过度的纳米化并不能提高材料的循环性能, 只有

适中的尺寸和比表面积才能够很好地发挥电极材料的综合储锂性能. Gao 等<sup>[23]</sup>采用简单的方法合成了 CuO 多晶纳米棒, 棒的直径约 10 ~ 20 nm, 长度有几个微米, 经测试该多晶纳米棒的放电比容量为 776 mAh/g, 比单晶纳米块状 CuO 的放电容量(416 mAh/g) 高得多, 这可能是因为前者具有较大的比表面积和较多的晶体缺陷所致. 但它的循环稳定性却不如单晶纳米块, 这可能是由于细小的多晶纳米棒在锂离子的脱嵌过程中出现了不可逆形貌改变和晶体结构改变所致.

### 2.3 碳包覆在纳米电极材料中的作用

碳包覆不但可以非常有效地提高电极材料的电子电导, 而且还是改善纳米储锂电极材料表/界面稳定性的常用方法<sup>[24]</sup>. 作者成功地在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米纺锤体表面包覆一层均匀的碳保护层, 制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  复合材料<sup>[25]</sup>, 其扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片如图 1 所示. 经 SEM 和 TEM 观察, 充电与放电前后纳米材料的表面形貌和尺寸变化, 发现碳包覆层能够稳定充放电过程中材料表面形成的 SEI 膜. 电化学测试显示该稳定 SEI 膜的生成的确为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 电化学性能的提高起到重要的作用.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  纳米纺锤体的首圈库仑效率可达 80%, 在 C/5 充放电倍率下容量可达到 750 mAh/g, C/2 下达到 600 mAh/g, 80 次充放电循环后容量仍保持在 530 mAh/g, 是未包覆的氧化铁纳米纺锤体的 5 倍.

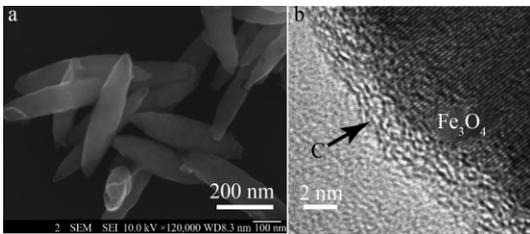


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  纳米纺锤体的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片  
Fig. 1 SEM (a) and TEM (b) images of the as-synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  nanospindles

除了稳定界面的作用外, 碳包覆还具有分散细小纳米颗粒, 抑制充放电过程纳米颗粒的团聚、长大作用. 例如: 当把尺寸只有几个纳米的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒分散到碳基底并以所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  复合材料作为锂离子电池负极材料时, 表现出很好的电化学储锂性能<sup>[26]</sup>. 在 0.1C 倍率下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  复合材料

循环 30 次后放电比容量仍保持在 700 mAh/g 左右, 而没有碳包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 循环 30 次后容量已衰减到 100 mAh/g 左右.

金属锡可以和 Li 形成  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  合金, 具有很高的理论比容量(992 mAh/g). 然而 Li 与 Sn 形成合金时, 伴随着巨大的体积膨胀, 造成循环性能差而限制了其实际应用. 而碳包覆对于这类材料的电化学性能提高同样非常有效. Yang 等<sup>[27]</sup>报道了以 Sn-Co-C 纳米复合材料作为锂离子电池负极, 在 100 mA/g 的电流密度下, 首次放电比容量达到 451 mAh/g, 循环 40 次后可逆容量为 486 mAh/g. 作者借助溶液自组装的方法制备出花状  $\text{SnO}_2$  纳微结构, 并由此得到了  $\text{SnO}_2@C$  和  $\text{Sn}@C$  两种纳微结构复合材料<sup>[28]</sup>. 电化学测试表明,  $\text{SnO}_2@C$  具有最优的储锂性能, 其次是  $\text{Sn}@C$ , 最后是  $\text{SnO}_2$ . 这说明在嵌锂过程中于  $\text{SnO}_2@C$  原位形成的  $\text{Li}_2\text{O}$  和 C 在一起有助于缓解 Sn-Li 合金化过程的体积膨胀问题.

作者设计了预留空腔的电极结构, 从而提供了另外一种简易的解决 Sn 体积膨胀的方案<sup>[29]</sup>. 其核心关键在于把 Sn 纳米颗粒填充到弹性的碳空心球中, 由此合成出具有特殊纳微结构的  $\text{Sn}@C$  复合材料, 即如图 2 所示. 该纳微复合结构含有一定体积的空腔, 使得嵌 Li 体积膨胀后的  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  合金也可以被容纳在 C 空心球中, 从而消除了 Li 插入/脱出过程产生的应力, 极大地改善了电极材料的循环性能. 电池测试结果表明, 100 次充放电循环后, 该复合材料仍具有高达 550 mAh/g 的比容量, 为目前广泛使用的石墨负极材料理论比容量(372 mAh/g) 的 1.5 倍.

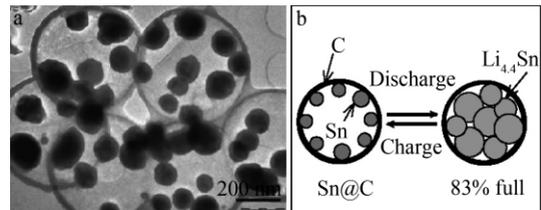


图 2  $\text{Sn}@C$  纳微复合结构的 TEM 照片 (a) 及其充放电前后锂嵌/脱过程示意图 (b)

Fig. 2 TEM image of the  $\text{Sn}@C$  composites (a) and the scheme of the insertion/extraction of  $\text{Li}^+$  during discharge/charge processes (b)

另一方面, 非碳材料包覆也是稳定电极材料

界面的常用方法. Wu 等<sup>[30]</sup>在层状结构  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  颗粒表面包覆一层纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒,其充放电比容量和循环性能比起没有纳米层包覆的都得到了提高,特别是大倍率性能尤为突出. 作者最近的研究也表明, $\text{TiO}_2$  等无机包覆层对稳定负极材料表/界面,提升负极材料的高倍率循环稳定性同样有效<sup>[31]</sup>.

#### 2.4 “三维混合导电网络”结构高倍率电极材料

高性能锂离子电池电极材料不但需要高速的  $\text{Li}^+$  传输,还需要快速的电子传导. 为此,在充分利用电极材料的尺寸效应基础上,作者提出“分级三维混合导电网络”电极材料设计<sup>[32]</sup>,为开发高能量、高功率动力型锂离子电池电极材料提供了新途径. 方法是利用纳米孔道和纳米电子导电网络分别实现纳米尺度上  $\text{Li}^+$  和电子的快速传输,从而构筑出纳米级的三维离子/电子混合导电网络;再以该纳米网络作为结构基元,并与导电添加剂复合形成微米级的三维混合导电网络,从而实现锂离子和电子的高速传输与存储. 这种纳微米两级三维混合导电网络结构电极材料不仅具有纳米结构基元的自身优点,而且比单纯的纳米结构材料更容易分离、回收和便于操作,并且还可以有效地解决纳米结构的团聚和“热力学不稳定”等问题,是双高锂离子电池电极的一种理想结构. 在这一电极设计思想指导下,作者在介孔  $\text{TiO}_2$  亚微米球中又引入具有高电子导电性的纳米  $\text{RuO}_2$  网络,成功构筑出性能优异的  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$  复合负极材料<sup>[31]</sup>. 另外,还进一步将这一电极材料设计思想成功地应用于正极材料  $\text{LiFePO}_4$ ,开发出性能优良的  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  复合正极材料<sup>[33]</sup>.

在构筑“三维混合导电网络”结构锂离子电池的电极材料的同时,为了替代价格昂贵的  $\text{RuO}_2$ ,尝试采用具有优良电子导电性能的碳纳米管(CNTs). 方法是在应用湿化学方法制备  $\text{CuO}$  纳微球过程中引入 CNTs,原位得到了具有 CNTs 导电网络的  $\text{CuO-CNTs}$  纳微复合球<sup>[34]</sup>. 研究表明,CNTs 对  $\text{CuO}$  储锂性能具有双重功效,不仅可以形成三维电子导电网络提高电极材料的导电能力(提高 5 个数量级),还可形成三维弹性网络结构,有效消除充放电过程中由于体积膨胀和收缩引起的内应力,从而显著提高  $\text{CuO}$  的储锂容量、循环性能和倍率性能. 利用具有类似作用的 CNTs 构筑出纳微复

合材料,在提高电化学电容器性能方面同样也取得成功. 如 Cao 等<sup>[35]</sup>采用电沉积技术在 CNTs 阵列上生长  $\text{MnO}_2$  纳米花,得到了高电容和长循环寿命的超电容电极材料.

纳米多孔碳具有纳米三维导电网络结构,可实现锂离子、电子的高速传输. 利用这一特点,作者成功把  $\text{LiFePO}_4$  纳米颗粒分散在多孔碳三维导电网络中,开发出“三维混合导电网络”结构高倍率正极材料(图 3)<sup>[36]</sup>. 其高效性在于,作为主要活性物质的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒尺寸处于纳米尺度范围,有效地减小了锂离子的传输距离,很好地提高了活性组分的利用率和高倍率性能; $\text{LiFePO}_4$  纳米粒子均匀地分散于碳导电网络之中,避免了纳米级  $\text{LiFePO}_4$  颗粒的团聚,增加了  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  纳米复合物的可加工性,提高了整个体系的电子传输能力. 电池测试结果表明,该复合正极材料不但可以分别在 16 s 内完成超快速充电和超快速放电过程,而且在 1.5C 倍率下 700 次充放电循环后,容量保持率仍可达 97% 以上.

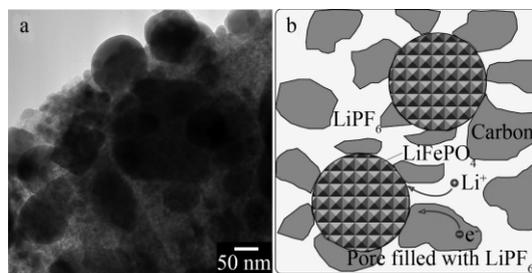


图 3  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  纳米复合正极材料的 TEM 照片 (a) 及其结构示意图 (b)

Fig. 3 TEM image (a) and schematic illustrations of the nanocomposite of  $\text{LiFePO}_4$  nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix (b)

### 3 结束语

锂离子电池电极材料纳米化将是锂离子电池电极材料的一个发展方向. 锂离子电池电极材料经纳米化后会产生许多在微米尺度不能达到的优异性能,例如,高的充放电比容量、快速的电动力学过程等,而这些优良性能又和电池的高能量密度、高功率密度紧密关联. 所以应用纳米技术开发高能量和高功率的电极材料不失为一种有效的手段. 但是材料纳米化后带来突出的不可逆表面反应使其循环性能和安全性能受到挑战,而设

计具有“动力学稳定”特征的纳微复合结构和表面包覆有望成为实际应用的有效途径,特别是设计与构筑具有“三维混合导电网络”结构的高倍率电极材料将会是今后高功率锂离子动力电池领域的一个研究热点。

致谢: 感谢文中涉及合作发表文章中的所有合作者。

### 参考文献(References):

- [1] Murphy D W ,Broodhead J ,Steele B C H ,et al. Materials for advanced batteries [M]. New York: Plenum Press ,1980.
- [2] Guo Y G ,Hu J S ,Wan L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices [J]. *Adv Mater* 2008 ,20: 2878-2887.
- [3] Hu Y S ,Kienle L ,Guo Y G ,et al. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile  $\text{TiO}_2$  [J]. *Adv Mater* , 2006 ,18( 11) : 1421-1426.
- [4] Guo Y G ,Hu Y S ,Maier J. Synthesis of hierarchically mesoporous anatase spheres and their application in lithium batteries [J]. *Chem Commun* 2006 2783-2785.
- [5] Wang Z L ,Sun S R ,Xia D G. Synthesis ,characterizations and electrochemical properties of spherical-like  $\text{LiFePO}_4$  by hydrothermal method [J]. *Journal of Power Sources* 2008 ,184: 633-636.
- [6] Yang H ,Wu X L ,Cao M H ,et al. Solvothermal synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  hierarchically dumbbell-like microstructures by nanoplate self-assembly and their application as a cathode material in lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem C* 2009 ,113: 3345-3351.
- [7] Yang J ,Winter M ,Besenhard J O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion-batteries [J]. *Solid State Ionics* ,1996 ,90: 281-287.
- [8] Besenhard J O ,Yang J ,Winter M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? [J]. *J Power Sources* ,1997 ,68: 87-90.
- [9] Li H ,Huang X J ,Chen L Q ,et al. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries [J]. *Electrochem Solid-State Lett* ,1999 ,2: 547-549.
- [10] Wu Q H ,Song J ,Kang J ,et al. Nano-particle thin films of tin oxides [J]. *Materials Letters* ,2007 ,61: 3679-3684.
- [11] Poizot P ,Laruelle S ,Grugnon S ,et al. Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature* 2000 ,407: 496-499.
- [12] Li H ,Balaya P ,Maier J. Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides [J]. *J Electrochem Soc* 2004 ,151: A1878-A1885.
- [13] Pereira N ,Dupont L ,Tarascon J M ,et al. Electrochemistry of  $\text{Cu}_3\text{N}$  with lithium-A complex system with parallel processes [J]. *J Electrochem Soc* ,2003 ,150: A1273-A1280.
- [14] Hu Y S ,Guo Y G ,Sigle W ,et al. Electrochemical lithiation synthesis of nanoporous materials with superior catalytic and capacitive activity [J]. *Nat Mater* ,2006 ,5: 713-717.
- [15] Maier J. Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems [J]. *Nature Materials* , 2005 ,4: 805-815.
- [16] Wang Q ,Li H ,Chen L Q ,et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores [J]. *Carbon* , 2001 ,39: 2211-2214.
- [17] Hu J ,Li H ,Huang X J. Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules [J]. *Solid State Ionics* 2005 ,176: 1151-1159.
- [18] Wu X L ,Liu Q ,Guo Y G ,et al. Superior storage performance of carbon nanosprings as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications* , 2009 ,11: 1468-1471.
- [19] Luo J Y ,Xiong H M ,Xia Y Y.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods ,nanohorn microspheres ,and hollow nanospheres as enhanced cathode materials of lithium ion battery [J]. *J Phys Chem C* 2008 ,112: 12051-12057.
- [20] Wang X ,Yu L J ,Wu X L ,et al. Synthesis of single-crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  octahedral cages with tunable surface aperture and their lithium storage properties [J]. *J Phys Chem C* 2009 ,113 ,15553-15558.
- [21] Tao F ,Guan M ,Zhou Y ,et al. Fabrication of nickel hydroxide microtubes with micro-and nano-scale composite structure and improving electrochemical performance [J]. *Crystal Growth and Design* ,2008 ,8( 7) : 2157.
- [22] Wu X L ,Guo Y G ,Wan L J ,et al.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures: inorganic salt-controlled synthesis and their electrochemical performance toward lithium storage [J]. *J Phys Chem C* ,2008 ,112: 16824-16829.
- [23] Gao X P ,Bao J L ,Pan G L ,et al. Preparation and electrochemical performance of polycrystalline and single crystalline  $\text{CuO}$  nanorods as anode materials for Li ion battery [J]. *J Phys Chem B* 2004 ,108: 5547-5551.
- [24] Fu L J ,Liu H ,Li C ,et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries [J]. *Solid State Sci* 2006 ,8: 113-128.
- [25] Zhang W M ,Wu X L ,Hu J S ,et al. Carbon coated

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries [J]. *Adv Funct Mater* 2008 ,18: 3941-3946.
- [26] Cui Z M ,Jiang L Y ,Song W G ,et al. High-yield gas-liquid interfacial synthesis of highly dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and their application in lithium-ion batteries [J]. *Chem Mater* 2009 21: 1162-1166.
- [27] Chen Z X ,Qian J F ,Ai X P ,et al. Preparation and electrochemical performance of Sn-Co-C composite as anode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2009 ,189: 730-732.
- [28] Jiang L Y ,Wu X L ,Guo Y G ,et al. SnO<sub>2</sub>-based hierarchical nanomicrostructures: Facile synthesis and their applications in gas sensors and lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem C* 2009 ,113: 14213-14219.
- [29] Zhang W M ,Hu J S ,Guo Y G ,et al. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater* 2008 20: 1160-1165.
- [30] Wu F ,Wang M ,Su Y ,et al. Effect of TiO<sub>2</sub>-coating on the electrochemical performances of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Power Sources* 2009 ,191: 628-632.
- [31] Cao F F ,Gao Y G ,Zheng S F ,et al. Symbiotic coaxial nanocables: facile synthesis and an efficient and elegant morphological solution to the lithium storage problem [J]. *Chem Mater* 2010 22: 1908-1914.
- [32] Guo Y G ,Hu Y S ,Sigle W ,et al. Superior electrode performance of nanostructured mesoporous TiO<sub>2</sub> (anatase) through efficient hierarchical mixed conducting networks [J]. *Adv Mater* 2007 ,19: 2087.
- [33] Hu Y S ,Guo Y G ,Dominko R ,et al. Improved electrode performance of porous LiFePO<sub>4</sub> using RuO<sub>2</sub> as an oxidic nanoscale interconnect [J]. *Adv Mater* ,2007 , 19: 1963-1966.
- [34] Zheng S F ,Hu J S ,Zhong L S ,et al. Introducing dual functional CNT networks into CuO nanomicrospheres toward superior electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Chem Mater* 2008 20: 3617-3622.
- [35] Zhang H ,Cao G ,Wang Z ,et al. Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage [J]. *Nano Lett* 2008 8: 2664-2668.
- [36] Wu X L ,Jiang L Y ,Cao F F ,et al. LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: superior cathode material for electrochemical energy-storage devices [J]. *Adv Mater* 2009 21: 2710-2714.

## Nano/Micro-Structured Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

GUO Yu-guo\* , WANG Zhong-li , WU Xing-long , ZHANG Wei-ming , WAN Li-jun\*  
( *Institute of Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100190 , China* )

**Abstract:** Nanostructured materials are currently of interest as high performance anodes and cathodes for rechargeable lithium-ion batteries because of their novel nano-size effects and significantly enhanced kinetics. This review paper describes some recent developments in this field , addressing the size effects , morphology effects , as well as the functions of carbon coating layers toward lithium storage. Several “kinetically stabilized” nano/micro-structured electrode materials and high-rate electrode materials with mixed-conducting networks based on the work of the authors are highlighted for illustration.

**Key words:** li-ion batteries; size effects; morphology effects; carbon coating; nano/micro-materials